

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-501817

(43) 公表日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.⁶

C 1 1 D 17/00

識別記号

庁内整理番号

9546-4H

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-508695
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)9月28日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)4月5日
(86) 国際出願番号 PCT/EP93/02632
(87) 国際公開番号 WO94/07977
(87) 国際公開日 平成6年(1994)4月14日
(31) 優先権主張番号 P 42 33 699. 6
(32) 優先日 1992年10月7日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
ドイツ連邦共和国デー - 40191デュッセルドルフ (番地の表示なし)
(72) 発明者 ヘーラー、ユルゲン
ドイツ連邦共和国デー - 40597デュッセルドルフ、ヨハネス・ヘッセ・シュトラアセ 3番
(72) 発明者 アルテンシェプファー、テオドル
ドイツ連邦共和国デー - 40589デュッセルドルフ、アム・ファルダー125アー番
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

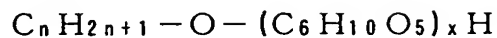
(54) 【発明の名称】 食器洗い機用濯ぎ剤

(57) 【要約】

式: $C H_2 - O - (C_6 H_{10} O_5)_n H$ [式中、 $n = 8 \sim 16$; $1 < x < 3$] で示されるアルキルポリグリコシドを含有する食器洗い機用濯ぎ剤であって、式: $C_6 - O R + x E O$ [式中、 $R = H, C H_2 - (m = 1 \sim 4)$; $x = 1 \sim 15$ 、好ましくは $2 \sim 10$] で示される要すれば誘導体化したアルキルポリグリコールエーテル、またはそのようなアルキルポリグリコールエーテルと有機カルボン酸との混合物をも含有する濯ぎ剤。

【特許請求の範囲】

1. 式：



[式中、 $n=8\sim 16$ ； $1<x<3$]

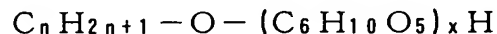
で示されるアルキルポリグリコシドを含有する食器洗い機用濯ぎ剤であって、アルキルポリグリコシドと共に、式：



[式中、 $R=H$ 、 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1\sim 4$)； $x=1\sim 15$ 、好ましくは $2\sim 10$]

で示される要すれば誘導体化したアルキルポリグリコールエーテル、またはそのようなアルキルポリグリコールエーテルと有機カルボン酸との混合物を含有する濯ぎ剤。

2. アルキルポリグリコシドとして、式：



[式中、 $n=\text{約}8\sim 12$ ； $1<x<3$]

で示される化合物を含有する請求項 1 記載の濯ぎ剤。

3. 式：



[式中、 $R=H$ 、 $C_n H_{2n+1}$ ($n=1\sim 4$)； $p=8\sim 18$ ； $x=1\sim 15$ 、好ましくは $2\sim 10$]

で示されるアルキルポリグリコールエーテルを含有する請求項 1 または 2 記載の濯ぎ剤。

4. アルキルポリグリコシドおよびアルキルポリグリコールエーテルを、約 3 : 1 ないし 1 : 1. 5、好ましくは約 2 : 1 ないし 1. 5 : 1 の重量比で含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の濯ぎ剤。

5. 有機カルボン酸としてクエン酸を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の濯ぎ剤。

6. 可溶化剤を実質的に含有せず、増粘剤および抑泡剤を含有しない請求項 1～5 のいずれかに記載の濯ぎ剤。

7. APG225約0.5～20重量%、好ましくは約1～10重量%、
アルキルポリグリコールエーテル約1～20重量%、好ましくは約3～10重量%、

クエン酸約1～50重量%、好ましくは約1～30重量%、

香料約<1重量%、および

100重量%とする量の水

を含有する請求項1～6のいずれかに記載の濯ぎ剤。

【発明の詳細な説明】

食器洗い機用濯ぎ剤

国際特許出願W O 8 8 / 0 9 3 6 9 号には、食器洗い機用の水性液体洗剤であって、アルキルポリグリコシド $RO-(Z)_xH$ [$R=C_{8-16}$ アルキル、 Z =グルコース単位、 $x=1\sim 3$ 、好ましくは $1\sim 2$ 、とりわけ $1\sim 1.4$] と、低発泡性ノニオン性界面活性剤 $R_1-O-(EO)_n(PO)_mH$ [$R_1=C_{6-22}$ アルキル、 $n=1\sim 40$ 、 $m=1\sim 15$] との混合物 $0.5\sim 20$ 重量%、およびアルカリ金属シトレート $10\sim 60$ 重量% を含有する洗剤が記載されている。そのような洗剤は、濯ぎ剤としては不適當である。

最近のホスフェート不含有低アルカリ洗剤を食器洗い機において使用すると、そのような洗剤のカルシウム結合力は従来のホスフェート含有洗剤のそれよりも小さい故に、洗浄した物品にも、食器洗い機内にも、石灰およびシリケートの被膜が生じ得ることが知られている。望ましくない石灰およびシリケート被膜は、とりわけ、食器洗い機の濯ぎ水の軟化がなされていないか、または不充分で、水の硬度が $4^\circ dH$ を越える場合に生成する。そのような場合、濯ぎ剤によってクエン酸を最終濯ぎサイクルに導入することによって、石灰およびシリケート被膜の形成を有効に回避することができる。ただし、最終濯ぎサイクルに通例加える濯ぎ剤の量は非常に少ない ($3\sim 6 ml$) ので、被膜形成の有効な抑制を意図した濯ぎ剤のクエン酸含量は、充分な酸または錯化力をもたらすために、比較的多くしなければならない。高クエン酸含量は、ホスフェート代替品の効果を補助し、確実に食器の被膜形成を抑制する。

欧州特許出願第 4 3 2 8 3 6 号 [ユニリーバ (Unilever)] には、食器洗い機用の濯ぎ剤であって、アルキルポリグリコシドから選択する唯一の界面活性剤、並びに更なる成分として抑泡剤および増粘剤を含有する濯ぎ剤が記載されている。該濯ぎ剤は、濯ぎ剤が通例含有する酸を全く含有していない。

そのような製剤において、抑泡剤は不可欠の成分である。なぜなら、アルキルポリグリコシドは通例高発泡性で、そのような濯ぎ剤を食器洗い機中に使用すると、許容し得ない発泡が起こり得るからである。抑泡剤は、抑泡する媒体中に不

溶の場合のみ、有効である。従って、上記のような濯ぎ剤中では、アルキルポリグリコシド溶液と抑泡剤とは、非混和性である。すなわち、増粘剤(ある種の均質化を提供する)を用いて分散しなければ、二つの相が存在することになり得る。

しかし、抑泡剤が不均質化を起こし得るということが、上記製剤の更なる問題点である。そのような濯ぎ剤の抑泡剤と界面活性剤溶液とは、増粘剤が存在するにもかかわらず、短時間貯蔵しただけで分離してしまう。そのような製品は当然、銘柄品消費者にも、大量消費者にも不適當である。そのような消費者は、長期(少なくとも1年間)にわたって貯蔵安定性の製品を求めるからである。従って、適当な製剤とは、全ての成分が均質に溶解した一相の製剤であって、貯蔵安定性であるだけでなく、濯ぎサイクルの高温および低温相の間に分離することもない(すなわち、0~65℃の食器洗い機内温度で相安定性を示す)製剤である。倉庫は冬期にも通例暖房しないので、低温安定性は必要である。氷点程度の温度は、全く实际的である。一方、既知の製剤は、(均質である限り)非常に粘性で、家庭用食器洗い機の濯ぎ剤ディスペンサーから注入することができない。

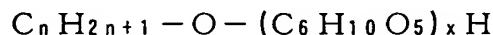
更に、界面活性剤成分としてアルキルポリグリコシドしか含有しない濯ぎ剤は、プラスチック製品を湿潤するとしても充分ではないので、綺麗に濯ぎまたは乾燥する作用が不十分となる。

今日、洗剤に関する法規の下、生分解性の充分な成分のみ、洗剤(濯ぎ剤を含む)中に使用することができる。従って、本発明の課題は、市販の濯ぎ剤に匹敵する性能を有し、前記のような欠点が無く、生態学的および毒物学的に満足できる製剤を見出すことであつた。

驚くべきことに、アルキルポリグリコシドおよびアルキルポリグリコールエーテルの混合物、またはアルキルポリグリコシドおよびアルキルポリグリコールエーテル誘導体(末端基をキャップした脂肪アルコールエトキシレート)の混合物、またはアルキルポリグリコシド、アルキルポリグリコールエーテルおよびアルキルポリグリコールエーテル誘導体と有機カルボン酸との混合物は、前記のような欠点を持たず、生分解性および性能のいずれに関しても、市販品に求められる条件を充分満足することがわかった。

本発明による濯ぎ剤のもう一つの利点は、均質な溶液の調製に、別に可溶化剤を必要としないということである。可溶化剤は、例えばクメンスルホン酸ナトリウム、エタノールまたはグルコースシロップであって、乾燥および綺麗な濯ぎの効果に関しては通例不活性(無効)なものである。ただし、色素および/または香料を組み合わせるためには、少量必要であり得る。

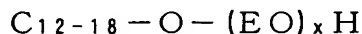
すなわち、本発明は、一般式：



[式中、 $n=8\sim 16$ ； $1<x<3$]

で示されるアルキルポリグリコシドを含有する食器洗い機用濯ぎ剤であって、アルキルポリグリコールエーテルおよび/またはアルキルポリグリコールエーテル誘導体および有機カルボン酸をも含有する濯ぎ剤に関する。短鎖アルキルポリグリコシド(C_{8-12})、例えばAPG(商標)225[ヘンケル(Henkel)]、ルテンソール(Lutensol、商標)GD70(BASF)は、低発泡性の故に好ましい。本発明による濯ぎ剤中のアルキルポリグリコシドの量は、約0.5～15重量%、好ましくは約1～10重量%である。

適当なアルキルポリグリコールエーテルは、一般式：



[式中、EO=エチレンオキシド； x は1～15、好ましくは2～10の整数]

で示される化合物である。そのような化合物は、約1～20重量%、好ましくは約3～10重量%の量で使用する。適当なアルキルポリグリコールエーテルは、ヘンケル社(Henkel KGaA)のデヒドール(Dehydol、商標)、例えばデヒドールLS2、デヒドールLS4、デヒドールLS5、並びにデヒドールLT2、デヒドールLT3およびデヒドールLT4である。LS系デヒドールは、 C_{12-14} 脂肪アルコールEO付加物であり、LT系デヒドールは、 C_{12-18} 脂肪アルコールEO付加物である。デヒドール100(C_{12-18} 脂肪アルコール・9EO)およびデヒドール980(C_{10-14} 脂肪アルコール・6EO)も適当である。アルキルポリグリコールエーテル誘導体は、例えば、ブチル基により末端基をキャップしたアルキルポリグリコールエーテルであり、その例はデヒポン(Dehypon、商標)

LS104、デヒボンLT104およびデヒボンLT054（ヘンケル社）である。

アルキルポリグリコシドとアルキルポリグリコールエーテルとの重量比は、3：1ないし1：1.5のオーダー、好ましくは2：1ないし1.5：1のオーダーである。

適当な有機カルボン酸は、脂肪族ヒドロキシジカルボン酸およびトリカルボン酸、例えばリンゴ酸（モノヒドロキシコハク酸）、酒石酸（ジヒドロキシコハク酸）；飽和脂肪族ジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸；グルコン酸（ヘキサンペンタヒドロキシー1-カルボン酸）であるが、無水クエン酸が好ましい。有機カルボン酸は、約1～50重量%、好ましくは約1～30重量%の量で使用する。

実施例

濯ぎ剤の性能試験

I. 濯ぎ剤の発泡性試験

濯ぎ剤の発泡を、循環加圧測定装置によって測定した。濯ぎ剤(3ml)を、50℃の最終濯ぎサイクルに手で導入した。下記基準で発泡を評価した：

- 0点＝発泡なし
- 1点＝わずかな発泡
- 2点＝中程度の発泡（許容範囲内）
- 3点＝激しい発泡

II. 乾燥

洗浄プログラム終了から15分後、食器洗い機の扉を全開した。5分後、後述の物品上に残存する水滴数を数えることにより、乾燥を評価した：

- 0点＝5滴を越える
- 1点＝5滴
- 2点＝4滴
- 3点＝3滴
- 4点＝2滴
- 5点＝1滴

6点=0滴(好ましい乾燥)

III. 綺麗な濯ぎ効果

乾燥を評価した後、物品を食器洗い機外で30分間放置して冷却し、次いで黒色箱内で照明の下、目視観察した。食器および刃物類上に残留する乾燥滴跡、筋、被膜、曇ったフィルムなどを評価した：

0点=綺麗な濯ぎ効果が低い

8点=綺麗な濯ぎ効果が好ましい

性能試験IIおよびIIIは、バウクネヒト(Bauknecht)GSF1162食器洗い機により、軟化した水を用いて行った。通常の65℃プログラムを選択した。ソマット(Somat、商標)洗剤(ヘンケル社)40mlを、洗浄サイクルに導入した。濯ぎ剤(組成は第1表に示す)は、3mlの量で、50℃の最終濯ぎサイクルに手で導入した。水の塩含量は、600~700mg/lであった。濯ぎ剤毎に、濯ぎサイクルを3回行った。

乾燥および綺麗な濯ぎ効果の評価に使用した物品は、次の通りであった：

- ・「ネーカー・ベッヒャー(Nekar Becher)」ガラス器[ショットーツヴィーゼル(Schott-Zwiesel) 6個
- ・「ブラジリア(Brasilia)」ステンレススチールナイフ(EMF) 3本
- ・白色陶製皿[アルツベルク(Arzberg)] 3枚
- ・赤色「ヴァロンーエステラー(Valon-Eßteller)」プラスチック皿[ハスマン(Haßmann)] 3枚

いずれの場合も、本発明の濯ぎ剤を、欧州特許出願第432836号の濯ぎ剤、およびアルキルポリグリコシド不含有製剤と比較した。

APG225：アルキルポリグリコシド(ヘンケル社)；アルキル鎖 $n=C_{8-10}$ ； $x=1.6$

APG600：アルキルポリグリコシド(ヘンケル社)；アルキル鎖 $n=C_{12-14}$ ； $x=1.4$

ルテンソールGD70：アルキルポリグリコシド(BASF)

デヒボンKE2429：抑泡剤(ヘンケル社)；分枝状脂肪アルコールに分散し

た長鎖ケトン

ケルトロール (Keltrol、商標) F : 増粘剤 ; 高分子量多糖

ケルザン (Kelzan、商標) S : キサンタンガム

A～D : 従来技術

1～4 : 比較製剤

5～11 : 比較製剤

DDWM : 家庭用食器洗い機

IV. 濯ぎ剤の被膜形成抑制効果

本発明による濯ぎ剤の被膜形成抑制効果を、次のような条件下に試験した :

十分な水軟化剤の無い硬水条件下 (16° dH)、洗浄サイクルにおいて、市販のホスフェート不含有低アルカリ洗剤 [カルゴニット・ミルデ・クラフト (Calgonit (商標) Milde Kraft) / ベンキザー (Benckiser)、サン・プロGRESS (Sun (商標) Progress) / リーバ (Lever)、ソマツト 2000 / ヘンケル] を使用した。石灰被膜および石灰斑が、物品上および食器洗い機内に生成した。これを、その後の最終濯ぎサイクルにおいて、本発明の濯ぎ剤によって軽減または除去した。

選択した試験条件は、以下の通りであった :

食器洗い機 : ボッシュ (Bosch) S 7 1 2

プログラム : 通常の 65°C プログラム

水 : 硬度 16° dH (デュッセルドルフの公営水道水)

濯ぎ剤用量 : 3 ml

洗剤用量 : 20 ml

最終濯ぎサイクル後の残留被膜を、下記基準で評価した :

0 点 = 被膜なし

10 点 = 著しい被膜

第1表

製 剤	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	A	B	C	D
APG225*)	15.0	15.0	15.0	15.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	-	-	-	-
APG600*)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	10.0	10.0
C ₁₂₋₁₈ アルキル+3EO	-	-	-	-	6.0	6.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₈ アルキル+4EO	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-	7.0	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ アルキル+5EO	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ アルキル+7EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-	-
脂肪アルコール+9EO n-ブチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
無水クエン酸	3.0	30.0	35.0	40.0	30.0	40.0	50.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-	3.0	-	-
ルテソールGD70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.0	-	-	-
デヒボンKE2429	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	10.0	12.5
ケルトロールF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
ケルザンS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
ステアリン酸カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
水	82.0	55.0	50.0	45.0	56.0	46.0	36.0	83.0	83.0	83.0	80.0	75.5	82.0	79.5	75.5
発 泡 性	1	1	1	1	1	0	0	1	2	3	0	0	3	0	0

*) 活性物質含量

第2表

食器の乾燥／奇麗な濯ぎ効果

製剤	ガラス器	ナイフ	陶器	プラスチック
市販の濯ぎ剤*)	4.4／5.8	4.0／7.0	5.2／8.0	5.0／5.5
1	1.5／5.2	3.4／6.3	3.8／7.1	0／0.3
2	0.9／5.1	3.0／7.0	3.6／7.0	0／1.2
3	0.7／4.8	3.4／7.1	3.8／7.0	0／1.1
4	1.4／4.2	3.3／7.1	4.3／7.4	0／1.1
5	3.4／6.1	3.3／6.7	4.6／7.6	2.8／6.0
6	3.7／6.4	3.3／6.1	4.4／7.4	3.1／5.9
7	4.3／6.8	4.3／6.1	4.6／7.6	2.5／5.8
8	3.3／6.4	3.8／6.7	4.5／7.3	3.3／6.0
9	－／－	－／－	－／－	－／－
10	－／－	－／－	－／－	－／－
11	4.8／5.8	4.4／6.3	5.0／8.0	5.0／7.2
A	1.4／4.9	2.5／6.4	3.1／1.8	0／1.8
B	－／－	－／－	－／－	－／－
C	2.7／5.0	2.7／6.1	4.0／3.6	0／3.6
D	3.3／5.7	2.8／5.7	3.6／4.5	0／4.5

*) ソマット・シトラス(Citrus)(ヘンケル社)

本発明による製剤1～11および比較製剤A～Dの組成および最終濯ぎサイクルにおける発泡性を、第1表に示す。欧州特許出願第432836号に従って調製した、抑泡した濯ぎ剤(製剤A、C、D)は、発泡しなかった。APG225のみを用いて調製した製剤1～4も、発泡は極くわずかで、家庭用食器洗い機において許容し得る程度であった。抑泡していないAPG600含有製剤Bは、製剤1と対照的に激しく発泡し、許容し得なかった。APG225と、エチレンオキシド含量の異なるアルキルポリグリコールエーテルとを組み合わせた製剤5～1

1の発泡性は、EO含量によって異なっていた。EO含量7未満のアルキルポリグリコールエーテルは、許容範囲内であった。それよりもEO含量が高いと、最終濯ぎサイクルにおいて、許容できない激しい発泡が起こった。

製剤1～11並びにA、CおよびDの乾燥効果を、第2表に示す。それによると、APG／アルキルポリグリコールエーテル組み合わせ、またはAPG／アルキルポリグリコールエーテル／アルキルポリグリコールエーテル誘導体組み合わせを含有する濯ぎ剤が、最も良好な乾燥効果をもたらすことがわかる。このような好ましい性能は、プラスチック皿の場合に特に顕著であった。

製剤1～11並びにA、CおよびDの綺麗な濯ぎ効果を、第2表に示す。APG225／アルキルポリグリコールエーテル組み合わせ、またはAPG／アルキルポリグリコールエーテル／アルキルポリグリコールエーテル誘導体組み合わせを含有する製剤5～8および11の綺麗な濯ぎ効果は、APG225のみを含有する製剤1～4、並びに製剤A、CおよびDの効果よりも、明らかに良好であった。

本発明の製剤には、抑泡剤、または安定化のための増粘剤、または可溶化剤は不要である。しかも、本発明の製剤は、市販の濯ぎ剤と同等の綺麗な濯ぎおよび乾燥効果を示す。APG225／アルキルポリグリコールエーテル／アルキルポリグリコールエーテル誘導体組み合わせによって、欧州特許出願第432836号の製剤と比較して、プラスチック皿に対する綺麗な濯ぎおよび乾燥効果を顕著に改善することができた。

クエン酸を含有する種々の濯ぎ剤の被膜形成抑制効果を、第3表に示す。

第3表

製剤	食器
8	8.5
5	4.2
6	3.0
7	1.3

本発明のクエン酸含有濯ぎ剤によって、被膜形成は顕著に軽減される。濯ぎ剤

の被膜形成抑制効果は、クエン酸含量が高いほど、明らかに高い。クエン酸含量は、製剤8は3%、製剤5は30%、製剤6は40%、および製剤7は50%である。

相安定性

相安定性を試験するために、濯ぎ剤40gを、60℃までゆっくり加熱した。加熱中、または最終温度において、相分離または濁りを示さない濯ぎ剤は、所望の相安定性を有すると言える。

第4表

組成*)	安定性 ℃	可溶化剤 有/無	発泡性
APG225 C ₁₂₋₁₈ 脂肪アルコール・5EO	>60	無	2
APG225 C ₁₂₋₁₈ 脂肪アルコール・7EO	>60	無	2
APG225 C ₁₂₋₁₄ 脂肪アルコール・3EO	60	無	1
APG225 C ₁₂₋₁₄ 脂肪アルコール・4EO	60	無	1

*) 組成：APG225(8重量%：活性物質含量)+脂肪アルコール・EO(6重量%：活性物質含量)+無水クエン酸(3重量%)+水(83重量%)

第4表には、本発明の濯ぎ剤の熱相安定性、および最終濯ぎサイクルにおける発泡性を示す。所望の性能、すなわち低発泡性、および $\geq 60^\circ\text{C}$ の相安定性が達成されていることがわかる。相安定化のために、クメンスルホン酸ナトリウムまたはエタノールのような可溶化剤は不要であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 93/02632		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C1101/825 C1103/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C110		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,88 09369 (STALEY CONTINENTAL INC.) 1 December 1988	1-3,5,6
A	cited in the application see page 11, line 26 - page 12, line 2; claims 1-10	4,7
Y	DE,A,16 28 652 (HENKEL) 10 February 1972	1,3,5,6
A	see page 6, paragraph 2; claims	7
Y	EP,A,0 432 836 (UNILEVER) 19 June 1991	1,2
A	cited in the application see claims 1,2,5	7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 March 1994		Date of mailing of the international search report 11. 04. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-1016		Authorized officer Serbetsoglou, A

Form PCT/ISA/210 (revised sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

International Application No.

PCT/EP 93/02632

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8809369	01-12-88	EP-A- 0317614 JP-T- 2500111	31-05-89 18-01-90
DE-A-1628652	10-02-72	AT-A, B 306900 BE-A- 729639 CH-A- 545846 FR-A- 1594034 NL-A- 6900525	15-03-73 10-09-69 15-02-74 01-06-70 16-09-69
EP-A-0432836	19-06-91	AU-B- 629435 AU-A- 6794290	01-10-92 13-06-91

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)

フロントページの続き

- (72) 発明者 イェシュケ、ペーター
ドイツ連邦共和国デー - 41468ノイス、マ
ッハーシャイダー・シュトラアセ137番
- (72) 発明者 ニーチュ、クリスティアン
ドイツ連邦共和国デー - 40591デュッセル
ドルフ、オットー・ハーン - シュトラアセ
185番